890. 8.

AZIONE DEL PERMANGANATO DI POTASSIO

SULL'ASPARAGINA

PER G. CAMPANI

(Estratto dalla Rivista scientifica pubblicata per cura della R. Accademia de' Fisiocritici Anno I. Fasc. 2.)

BIBLIOTECA NAZ. 1872

Sono dieci anni che Leone Péan de Saint-Gilles (1) impiegò il permanganato di potassio quale agente ossidante, diretto a provocare importanti reazioni nell'ordine analitico e in quello sintetico.

La via aperta dal sullodato chimico venne ben tosto battuta dal Truchot (2), e più recentemente dal Berthelot (3), dal Wanklyn, (4) e da altri con molto vantaggio della scienza.

Piacque a me pure di conoscere *de visu* alcune di quelle singolari reazioni, e di provocarle poscia su altri corpi fino allora non cimentati.

In questa comunicazione mi limiterò ad esporre i resultati conseguiti nello esame dell'azione del permanganato di potassio sull'asparagina; esame semplicemente tentato dal Péan de Saint-Gilles di sopra nominato, le di cui resultanze preliminari sono ben diverse da quelle da me ottenute, onde mi trovo costretto ad esporre con

(1) Annales de Chimie et de Physique 3 serie t. LV.

(2) Comptes rendus, t. LXIII.

(3) Bulletin de la Socété chimique de Paris t. VII VIII nuov: série.

(4) Journal of the Chemical Society. 1868.

qualche minuzia la condotta e i resultati delle mie esperienze.

Asparagina e Permanganato di Potassio. — L. Péan de Saint-Gilles nel rammentato volume degli *Annales de chimie et de Physique* a pag. 394 così si esprime; *J' ajouterai à ces observations que l' asparagine ne reagit nullement sur le permanganate, même à la temperature de l' èbullition.*

È un fatto che adoprando soluto acquoso di asparagina saturo a freddo, e aggiungendo a questo poche gocce d' un soluto saturo a freddo di permanganato di potassio può passare quasi un' ora senza che si manifesti riduzione del permanganato; però dentro un'ora o poco più, alla temperatura ordinaria, si vede il miscuglio cambiare di colore, passare in prima dal rosso violaceo al colore di vino di malaga, e in un ora e mezza al più aversi ogni scomparsa di color rosso e intorbidamento del liquido. Riesce affatto incomprensibile l' altra sentenza del Péan de Saint-Gilles che nemmeno alla temperatura dell' ebollizione l' asparagina reagisce sul permanganato, mentre io ho sempre verificato che quando il miscuglio delle due soluzioni è prossimo all' ebollizione si manifesta già la reazione pel voltare del liquido al colore rosso giallognolo, quindi, per pochi istanti che abbia durato la ebollizione, si ha una riduzione completa del permanganato, e generazione di prodotti nuovi a spese dell' asparagina, come or ora sarò per dire.

Nel cominciare le mie esperienze invece di versare poca quantità, relativamente, di soluzione satura di permanganato di potassio su quella di asparagina mi avvenne di versarne tanta da comunicarle un intenso colore di quel sale permanganico, e m' imbattei perciò in una reazione pronta che si manifestò dopo circa otto minuti, e si fece avvertire con un inalzamento di temperatura

della massa liquida; allora presi a studiare il fenomeno col termometro pure alla mano.

È inutile che io dica di avere adoperato in tutte le esperienze asparagina pura in limpidissimi e ben formati cristalli.

Così in un soluto acquoso di asparagina saturo a freddo ho versato 3 centimetri cubici di un soluto acquoso di permanganato di potassio contenente un grammo di sale per ogni 25 c. c. di liquido; in capo a otto minuti il liquido ha preso un color verdognolo, senza dar luogo ad alcuno apparente sviluppo di gas, e al tempo stesso la temperatura della massa liquida si è elevata a + 27°, mentre quella dell'ambiente marcava + 23°. Appressata al liquido la carta di laccamuffa arrossata e umida, la carta a resina di guaiaco e solfato di rame di Schoenbein, nè l'una nè l'altra offrirono alcun cambiamento; versati nel liquido altri 5 centimetri cub. di soluto di permanganato di potassio la temperatura della massa liquida, dopo essere discesa di 3 o 4 gradi, montò a + 30°, ed in tre minuti era scomparso dal liquido ogni color rosso: qualche bollicella di gas compariva alla superficie del liquido, e, delle due, la sola carta di Schoenbein offrì cambiamento colorandosi in cilestre: in questo frattempo il liquido appariva giallo con polvere bruna sospesa, e tramandava un odore apprezzabile.

Continuai a versare a più riprese nuova quantità di permanganato fino a che sopra un grammo di asparagina ne erano stati aggiunti due di sale permanganico, ed osservai che fino a tutto il primo grammo la riduzione si fece in un tempo cortissimo secondo il solito e la temperatura toccò fino a + 30°, 5, ma il di là del grammo la riduzione richiese un tempo sempre più lungo, in guisa che per ridurre gli ultimi 18 cent. cub. di liquido occorsero quasi venti ore; la colorazione della carta di Schoenbein anzichè cilestre si fece in seguito

decisamente blù, per le prime tre ore in cui la riduzione era rapida.

Dopo 24 ore rimase un liquido incoloro in cui stava immersa una materia fioccosa di color bruno e e in tale quantità da dare alla massa l' aspetto di melma. Filtrato il liquido si mostrò leggermente alcalino, e dava debolissima effervescenza coll' acido solforico diluto. Le opportune ricerche chimiche sul medesimo istituite portarono a rilevare che quali prodotti di questa reazione, sebbene in piccola proporzione rispetto all' asparagina adoprata, erano l' ammoniaca, l' acido formico, l'anidride carbonica e l' acido cianidrico; per cui la genesi di tali prodotti può spiegarsi colla seguente equazione

$$\underbrace{C^4H^8Az^2O^3}_{\text{asparagina}}\ (1) + 2O^2 = \underbrace{CAzH^5O^2}_{\text{Formiato d'Ammonio}} + \underbrace{CAzH}_{\text{Ac: ciandrico}} + 2CO^2 + H^2O.$$

Di questi corpi ingenerati l' acido formico è quello, che si palesa nella più piccola quantità di ogni altro, offrendosene presso che delle tracce, e ciò io penso per la ossidazione che egli prova da parte del permanganato di potassio a mano a mano che si produce, per cui viene trasformato in acqua e anidride carbonica.

In appresso pensai a fare reagire insieme l' asparagina e il parmanganato di potassio non più in soluzione nell' acqua, ma invece ridotti in polvere fina e mescolati insieme nel rapporto di un grammo della prima e due grammi del secondo; introdotto il miscuglio in un cilindro di vetro e versativi sopra circa 40 cent. cub. d' acqua stillata, poi agitando la massa con termometro, vidi comparire ben presto una viva effervescenza e il termometro salì a + 64°.

Adoprando invece un grammo di asparagina e quattro di permanganato, nelle condizioni ridette, ebbi quasi su-

(1) C = 12. O = 16.

bito un' energico inalzamento di temperatura che giunse fino a + 94°, convertendosi il tutto in una massa pastosa bruna (1); appressate alla bocca del vaso varie carte reattive inumidite (di laccamuffa blù, di laccamuffa arrossata, amidojodurata, carta di Houzeau, e la carta a resina di guaiaco di Schoenbein), soltanto quella di Schoenbein prese il color blù, le altre rimasero inalterate durante il periodo più energico della reazione; calmato questo cominciò a manifestarsi l' ammoniaca, colorando in blù la carta di laccamuffa arrossata, e annunziandosi coll' odore suo proprio.

Volendo conoscere i diversi prodotti ingeneratisi in questa reazione, ripetei l' esperienza introducendo in un piccolo pallone 2 grammi di asparagina polverizzata e 8 grammi di permanganato del pari polverizzato, v' introdussi 60 cent. cub. d' acqua, e subito adattai alla bocca del pallone un tappo di sovero portante il tubo a palle dell' apparecchio di Bunsen per il gas della pila, e tosto immisi l' estremità del tubo sotto una campana graduata ripiena di mercurio; quasi sull'istante si stabilì una viva reazione, e nella campana si raccolsero 80, 5 cent cub. di gas, costituito per oltre i due terzi di anidride carbonica, e per il rimanente di ossigeno e di azoto nei rapporti dell' aria atmosferica, salvo la differenza di mezzo centesimo.

(1) Una reazione così energica e accompagnata da un presso che identico inalzamento di temperatura si ottiene aggiungendo poca acqua a un miscuglio formato di un grammo di glucoso e 4 grammi di permanganato, entrambi ridotti in polvere; l' acido ossalico polverizzato e mescolato alla suddetta quantità di permanganato e d' acqua da una vivissima effervescenza ma l' inalzamento di temperatura della massa l' ho osservato inferiore, non avendo oltrepassato i 72 gradi del termometro centigrado.

*

Aperto il pallone vi ho riconosciuto sviluppo d'ammoniaca, e di tracce d'acido cianidrico dalla colorazione in blù della carta di Schoenbein.

Filtrato il liquido si offrì colorato leggermente in giallo, e riuscì facile constatare in esso la presenza dei carbonati e dell'ammoniaca: distillatone una porzione in conveniente apparecchio con acido tartarico ho ottenuto un liquido nel quale esisteva piccolissima quantità, anzi direi soltanto tracce di acido formico; affermativa, sebbene per piccola quantità, è stata la ricerca nel medesimo dell'acido ossalico. Questo liquido giallo era poi capace di ridurre altra quantità di permanganato, ed evaporato quasi a secchezza ha dato dell'asparagina cristallizzata non decomposta, e una materia gialla amorfa, che, atteso la sua piccola quantità, non ho potuto definire,

Una tale esperienza è stata ripetuta altre volte adoperando però asparagina grammi 2 e permanganato di potassio grammi 10; anco in questo caso, il gas ottenuto, che è stato quasi tre volte più dell'antecedente. era costituito principalmente da anidride carbonica e il restante da ossigeno e azoto nei rapporti atmosferici, salvo lievissime differenze. Peraltro il liquido è riuscito sempre incoloro, e i prodotti verificativi, oltre l'anidride carbonica, sono stati l'ammoniaca, piccola quantità d'acido cianidrico e più piccola ancora d'acido formico. Si avverta che in queste condizioni di maggiore quantità di permanganato adoperato non si è mai rinvenuto nel liquido acido ossalico.

Ecco una terza condizione sotto la quale io ho sperimentato; a un soluto saturo di asparagina ho aggiunto un soluto saturo di permanganato di potassio che contenesse di questo sale doppia quantità dell'asparagina adoprata; riscaldando il tutto in un pallone, munito del solito tubo adduttore a palle che

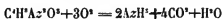
scaturiva sotto una campana ripiena di mercurio, appena che il miscuglio è giunto all' ebollizione ho costatato un copioso sviluppo di gas assai ricco di anidride carbonica; nel mentre che l' esame del liquido condensatosi nelle palle del tubo, e di quello rimasto nel pallone offrì presenza manifesta d' ammoniaca, e solo tracce di acido cianidrico e di acido formico — Quindi la equazione chimica più innanzi riferita è applicabile ai resultati delle reazioni chimiche conseguite nelle condizioni di cui è parola in questi ultimi due paragrafi.

Asparagina, permanganato di potassio e acido solforico. — In un piccolo pallone ho introdotto un grammo di asparagina polverizzata e vi ho versato due grammi di acido solforico diluto con trenta grammi d' acqua e finalmente cinque grammi di permanganato potassico sciolto nella minore quantità d'acqua possibile; da questo pallone partiva un tubo di vetro convenientemente piegato che portava i prodotti gassosi, che si sarebbero svolti dal pallone, in fondo a un cilindro di vetro contenente piccola quantità d' acqua stillata; da questo cilindro poi partiva altro tubo, di quelli adatti a raccogliere i gas, che scaturiva sotto una campana piena d' acqua. Riscaldando il pallone ben tosto si è manifestata la reazione chimica accompagnata da abbondante sviluppo di gas; riunito in una sola campana il gas raccolto nei varii periodi dell' operazione, ho trovato essere esso costituito per la massima parte (presso chè i tre quarti, nella condizione di capacità dell' apparecchio adoprato) di anidride carbonica, e per il rimanente di ossigeno e di azoto in un rapporto diverso da quello atmosferico, ascendendo l' ossigeno talvolta fino a 34 per %: giammai l' ho riscontrato in rapporto eguale o minore a quello atmosferico, e ciò vuol dire che il permanganato sopravanzava a quello richiesto per la ossidazione della materia organica.

L' acqua stillata, a traverso cui sono passati i prodotti volatili della reazione, si presenta sempre leggermente acida, con odore più o meno pronunziato d'acido cianidrico, e colla proprietà di colorare in cilestre la carta di Schoenbein, d' intorbidare l' acqua di calce, e di dare col nitrato d' argento un precipitato più o meno abbondante di cianuro argentico, senza poi offrire riduzione di questo metallo al riscaldamento.

Il liquido che rimane nel pallone talvolta è incoloro, tal altra leggermente rossastro, secondo la quantità ralativa del permanganato o la durata dell' operazione; colle indicate proporzioni il liquido rimane leggermente rossastro e vi nuota una polvere bruna (biossido di manganese); versandovi della potassa in eccesso si ha un precipitato bianchiccio, che diviene bruno al contatto dell' aria (ossido manganoso), e si svolge copia d' ammoniaca.

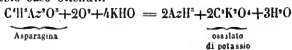
I prodotti adunque nei quali si risolve l' asparagina per l'azione ossidante del permanganato di potassio sotto l' influenza dell' acido solforico sono anidride carbonica, ammoniaca e piccola quantità d' acido cianidrico. In conseguenza, tenendo conto dei principali prodotti, questa reazione chimica può formularsi nel modo che appresso:

$$\underbrace{C^4H^8Az^2O^3}_{\text{Asparagina}}+3O^2=2AzH^3+4CO^2+H^2O$$

Asparagina, permanganato di potassio e idrato di potassio. — Come era da attendersi, alquanto diversi dai fin qui riferiti sono stati i resultati offerti dall' asparagina sotto l' influenza delle prenominate sostanze.

La reazione l' ho provocata in apparecchio identico a quello adoprato nel caso in cui interveniva l' acido solforico.

I resultati sono stati sempre i seguenti; non produzione di anidride carbonica nè di acido cianidrico; invece produzione d'ammoniaca libera e d'acido ossalico che rimane combinato colla potassa contenuta nel liquido del pallone; e produzione altresì di tracce d'una materia volatile avente un odore analogo al belzoino; adoprando cinque parti di permanganato, sopra una di asparagina e sei di potassa caustica, nel liquido del pallone è sempre scomparsa tutta l'asparagina.

La seguente equazione rende conto dei resultati in questo caso ottenuti:

$$\underbrace{C^4H^8Az^2O^3}_{\text{Asparagina}}+2O^2+4KHO = 2AzH^3+2\underbrace{C^2K^2O^4}_{\text{ossalato di potassio}}+3H^2O$$

Nelle varie esperienze non è stata omessa la ricerca dell'acido azotico sia nei liquidi distillati, come in quelli in seno ai quali è avvenuta la reazione dell'asparagina col permanganato solo o unito alla potassa caustica, e quasi sempre ho avuto debolissime tracce di detto acido, usando però dei mezzi di ricerca i più sensibili; non ostante io penso che quelle tracce debbonsi attribuire al permanganato e soprattutto alla potassa caustica, in quanto che ambedue, ma più quest'ultima, mostrarono di contenere tracce di azotati.

Del pari nei precitati liquidi, eccetto in quelli di distillazione, è stato ricercato l'acido malonico, mettendo in opera i metodi di separazione suggeriti da Berthelot; i resultati però sono stati sempre negativi.

Dalle enunciate esperienze resulta adunque:

1.° Che l'asparagina reagisce lentamente sul permanganato di potassio alla temperatura ordinaria, quando ambedue queste sostanze si trovano in soluzione nell'acqua.

2.° Che l'asparagina reagisce prontamente ed energicamente quando le due sostanze ridotte in polvere si

mescolano insieme e vi si aggiunge poca quantità di acqua.

3.° Che l' azione fra l' asparagina e il permanganato è sollecita e viva quando le due materie sciolte nell' acqua e mescolate insieme si riscaldano alla temperatura dell' abollizione; e molto più poi se vi si associano acido solforico o potassa caustica.

4.° Che l' asparagina nelle preindicate condizioni da quasi tutto il suo azoto sotto forma d' ammoniaca, e per assai piccola quantità sotto quella d' acido cianidrico; giammai sotto l' azione del permanganato di potassio da azoto libero.

5.° Che il carbonio si ha per la maggior parte sotto forma di anidride carbonica o di acido ossalico, e per ben piccola quantità sotto quella di acido cianidrico e formico, e ciò a seconda delle peculiari condizioni nelle quali la reazione ha luogo.

Siena 1869, Stab. Tip. di A. Mucci.

99 952999